



Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 2

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Carmen Lúcia Voigt
(Organizadora)

Impactos das Tecnologias na Engenharia Química 2

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Natália Sandrini e Lorena Prestes

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

134 Impactos das tecnologias na engenharia química 2 [recurso eletrônico] / Organizadora Carmen Lúcia Voigt. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias na Engenharia Química; v. 2)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader.

Modo de acesso: World Wide Web.

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-7247-236-4

DOI 10.22533/at.ed.364190304

1. Engenharia química – Pesquisa – Brasil. I. Voigt, Carmen Lúcia. II. Série.

CDD 660.76

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Empresas do segmento de alimentos e bebidas que adotam inovação e tecnologia em seus produtos, processos e serviços são reconhecidas e valorizadas pelo consumidor, conseqüentemente competitivas no mercado. A área industrial alimentícia é apenas uma das inúmeras opções que o engenheiro químico tem como campo de trabalho. Mas dentro desta, suas atribuições são variadas, formando um profissional capaz de atuar em múltiplas tarefas.

A necessidade de novas tecnologias na indústria de alimentos requer otimização dos processos de transformação e fabricação, desenvolvimento de novos produtos, avanço da biotecnologia, garantia no controle da qualidade dos produtos, análise econômica dos processos, além da garantia do controle ambiental dos rejeitos e efluentes industriais.

A inovação é fundamental para o desenvolvimento de qualquer empresa. No setor de alimentos não é diferente, e cada vez mais os consumidores desejam consumir novos produtos que consigam aliar sabor, nutrição, qualidade e segurança. Assim como uma destinação correta de resíduos e uso de subprodutos que favorecem consumidor e meio ambiente.

Neste segundo volume, apresentamos inovações tecnológicas na Engenharia Química no setor de alimentos e resíduos de alimentos com estudos estatísticos de controle e processos, modelagem matemática, estudo cinético, sínteses, caracterizações, avaliação de propriedades, rendimento e controle analítico.

A Indústria Alimentar está em evolução constante e a tecnologia desempenha um papel cada vez mais importante neste setor. Os avanços científicos e técnicos permitem hoje produzir alimentos e bebidas que se adaptam melhor à procura dos consumidores de uma forma segura, com processos produtivos mais sustentáveis e eficientes, cobrindo a procura dos mercados globais.

Convidamos você a conhecer os trabalhos expostos neste volume relacionados com alimentos, bebidas, resíduos de alimentos com utilização tecnológica de novos recursos para o produto ou processo.

Bons estudos.

Carmen Lúcia Voigt

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
ESTUDO E PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DA ENCAPSULAÇÃO DE RESÍDUOS DO ABATE DE AVES	
Caroline Machado da Silva Marlei Roling Scariot Leonardo da Silva Arrieche	
DOI 10.22533/at.ed.3641903041	
CAPÍTULO 2	8
OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE HIDRÓLISE ENZIMÁTICA DE VÍSCERAS DE FRANGO PARA OBTENÇÃO DE HIDROLISADOS PROTEICOS	
Tatiane Francini Knaul Schaline Winck Alberti Ana Maria Vélez	
DOI 10.22533/at.ed.3641903042	
CAPÍTULO 3	21
ESTUDO ESTATÍSTICO DO TEOR DE LIGNINA OXIDADA PARA O BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR APÓS O PRÉ-TRATAMENTO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ALCALINO	
Anna Alves da Silva Vieira Isabelle Cunha Valim Vinnicius Ferraço Brant Alex Queiroz de Souza Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins Cecília Vilani Brunno Ferreira dos Santos	
DOI 10.22533/at.ed.3641903043	
CAPÍTULO 4	26
IMPLANTAÇÃO DO CONTROLE ESTATÍSTICO NO PROCESSO DE CALEAÇÃO DA FABRICAÇÃO DE AÇÚCAR	
Lorena Marcele de Faria Leite Euclides Antônio Pereira de Lima Ana Cláudia Chesca Flávia Alice Borges Soares Ribeiro	
DOI 10.22533/at.ed.3641903044	
CAPÍTULO 5	31
CONTROLE ANALÍTICO PARA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA EM INDÚSTRIA CANAVIEIRA	
Douglas Ramos Alves Amanda Martins Aguiar Ana Paula Silva Capuci	
DOI 10.22533/at.ed.3641903045	

CAPÍTULO 6	43
UTILIZAÇÃO DE ALGORITMOS GENÉTICOS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DESLIGNIZAÇÃO DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	
<ul style="list-style-type: none"> Isabelle Cunha Valim Anna Alves da Silva Vieira Vinnicius Ferraço Brant Alex Queiroz de Souza Ana Rosa Fonseca de Aguiar Martins Cecília Vilani Brunno Ferreira dos Santos 	
DOI 10.22533/at.ed.3641903046	
CAPÍTULO 7	49
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE METILCELULOSE A PARTIR DE BAGAÇO DE CANA	
<ul style="list-style-type: none"> Luís Fernando Figueiredo Faria Cláudia dos Santos Salim Luís Gustavo Ferroni Pereira Elisângela de Jesus Cândido Moraes 	
DOI 10.22533/at.ed.3641903047	
CAPÍTULO 8	56
ESTUDO CINÉTICO DA PRODUÇÃO DE HIDROMEL PELAS CEPAS <i>Saccharomyces cerevisiae</i> Lalvin 71b 1122 e <i>Saccharomyces bayanus</i> RED STAR PREMIER BLANK	
<ul style="list-style-type: none"> Ana Katerine de Carvalho Lima Lobato Lucas Gois Brandão Victor Hoffmann Barroso 	
DOI 10.22533/at.ed.3641903048	
CAPÍTULO 9	73
FILTRAÇÃO APLICADA AO PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DA VINHAÇA	
<ul style="list-style-type: none"> Fernando Oliveira de Queiroz Jéssica Oliveira Alves Marcelo Bacci da Silva 	
DOI 10.22533/at.ed.3641903049	
CAPÍTULO 10	95
CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO, EM ESCALA INDUSTRIAL, DO LICOR NEGRO GERADO PELA ETAPA DE DESLIGNIFICAÇÃO DO ALGODÃO	
<ul style="list-style-type: none"> Lucrecio Fábio dos Santos Flávio Teixeira da Silva Teresa Cristina Brasil de Paiva 	
DOI 10.22533/at.ed.36419030410	
CAPÍTULO 11	111
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> FED-BATCH FERMENTATION AND ARTIFICIAL INTELLIGENCE METHOD FOR ADJUSTING MODEL PARAMETERS TO EXPERIMENTAL DATA	
<ul style="list-style-type: none"> Marco César Prado Soares Gabriel Fernandes Luz Aline Carvalho da Costa Matheus Kauê Gomes Beatriz Ferreira Mendes Lucimara Gaziola de la Torre Eric Fujiwara 	
DOI 10.22533/at.ed.36419030411	

CAPÍTULO 12 118

EXPERIMENTAL DESIGN FOR OPTIMAL PRODUCTION OF ALKALINE PHOSPHATASE UNDER LIQUID FERMENTATION WITH *Aspergillus* sp

Juliane Medeiros De Marco
Jennifer Salgado da Fonseca
Ricardo Lima Serudo

DOI 10.22533/at.ed.36419030412

CAPÍTULO 13 123

ESTUDO DO MODELO DE NÚCLEO DE RETRAÇÃO NA EXTRAÇÃO DE CAFEÍNA COM CO₂ SUPERCRÍTICO

Matheus Manhães Vieira da Silva
João Vítor Melo Amaral
Carlos Minoru Nascimento Yoshioka
Ana Beatriz Neves Brito

DOI 10.22533/at.ed.36419030413

CAPÍTULO 14 128

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DA SOLUBILIDADE DE α -TOCOFEROL EM MISTURAS DE ETANOL+ÁGUA

Iago Henrique Nascimento de Moraes
Ricardo Amâncio Malagoni

DOI 10.22533/at.ed.36419030414

CAPÍTULO 15 136

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE PERPÉTUA-ROXA (*Centratherum punctatum* Cass.) OBTIDO POR HIDRODESTILAÇÃO

Rafael Henrique Holanda Pinto
Maria Caroline Ferreira Rodrigues
Wanessa Almeida da Costa
Renato Macedo Cordeiro
Eloisa Helena de Aguiar Andrade
Raul Nunes de Carvalho Junior

DOI 10.22533/at.ed.36419030415

CAPÍTULO 16 143

MODELAGEM MATEMÁTICA DA EXTRAÇÃO DE ÓLEO DE *Bidens Pilosa* L. USANDO FLUIDO SUPERCRÍTICO

Ramon Gredilha Paschoal
Marianne Lima Higinio
Marisa Fernandes Mendes

DOI 10.22533/at.ed.36419030416

CAPÍTULO 17 161

RENDIMENTO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO ESSENCIAL DE *Piper divaricatum* EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA E MÉTODO DE EXTRAÇÃO

Erick Monteiro de Sousa
Tainá Oliveira dos Anjos
Rafaela Oliveira Pinheiro
Márcia Moraes Cascaes
Lidiane Diniz do Nascimento
Eloisa Helena de Aguiar Andrade

DOI 10.22533/at.ed.36419030417

CAPÍTULO 18 167

INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E TEMPERATURA PARA OBTENÇÃO DO EXTRATO DE *Mentha spicata* L. UTILIZANDO EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA

Tháiris Karoline Silva Laurentino
Thuany Naiara Silva Laurentino
Ariovaldo Bolzan

DOI 10.22533/at.ed.36419030418

CAPÍTULO 19 172

ESTUDO REOLÓGICO DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis* Mart) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEOR DE SÓLIDOS SOLÚVES

Italo Iury de Souza Guida
Harvey Alexander Villa Vélez
Audirene Amorim Santana
Romildo Martins Sampaio

DOI 10.22533/at.ed.36419030419

CAPÍTULO 20 179

OBTENÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA DA POLPA DE ABACAXI ATRAVÉS DE EQUAÇÕES MATEMÁTICAS

Relyson Gabriel Medeiros de Oliveira
Williane Moraes de Souza
João Carlos Soares de Melo
Carlos Helaídio Chaves Costa
Adair Divino da Silva Badaró

DOI 10.22533/at.ed.36419030420

CAPÍTULO 21 186

CINÉTICA DE SECAGEM E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA POLPA DO FRUTO DE *Eugenia patrisii* Vahl. (MYRTACEAE)

Erick Monteiro de Sousa
Tainá Oliveira dos Anjos
Lidiane Diniz do Nascimento
Eloisa Helena de Aguiar Andrade
Cristiane Maria Leal Costa
Lênio José Guerreiro de Faria

DOI 10.22533/at.ed.36419030421

CAPÍTULO 22 192

MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE SECAGEM DE TOMATES TIPO CEREJA E UVA POR MODELOS SEMITEÓRICOS E EMPÍRICOS

Heitor Otacílio Nogueira Altino
Renata Nepomuceno da Cunha

DOI 10.22533/at.ed.36419030422

CAPÍTULO 23 207

SECAGEM DO EXTRATO DA CASCA DE BERINJELA EM SPRAY DRYER COM ADIÇÃO DE ADJUVANTES

Raissa Henrique Silva
Erica Cortez de Lima
Suziani Cristina de Medeiros Dantas
Thayse Naianne Pires Dantas
Maria de Fátima Dantas de Medeiros

DOI 10.22533/at.ed.36419030423

CAPÍTULO 24 214

CINÉTICA DE SECAGEM DO MESOCARPO DE BACURI

Layrton José Souza Da Silva
Dennys Correia Da Silva
Ilmar Alves Lopes
Harvey Alexander Villa Vélez
Audirene Amorim Santana

DOI 10.22533/at.ed.36419030424

CAPÍTULO 25 219

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS NO ESTUDO DA SECAGEM E ORIENTAÇÃO DA MATRIZ DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO E ACETATO DE AMIDO PELO MÉTODO *TAPE-CASTING*

Ana Luiza Borges Guimarães
João Borges Laurindo
Vivian Consuelo Reolon Schmidt

DOI 10.22533/at.ed.36419030425

CAPÍTULO 26 232

EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE MALTODEXTRINA NO PROCESSO DE LIOFILIZAÇÃO DE MANGABA

Antonio Jackson Ribeiro Barroso
Francisco De Assis Cardoso Almeida
João Paulo De Lima Ferreira
Luzia Márcia De Melo Silva
Deise Souza De Castro
Joselito Sousa Moraes
Micheline Maria Da Silva Ribeiro

DOI 10.22533/at.ed.36419030426

CAPÍTULO 27 237

OXIDAÇÃO DE DIFERENTES AÇÚCARES UTILIZANDO CATALISADOR DE PdPtBi/C

Fabiana dos Santos Lima
João Guilherme Rocha Poço

DOI 10.22533/at.ed.36419030427

CAPÍTULO 28 250

PROSPECÇÃO DE FUNGOS FILAMENTOSOS DO BIOMA CAATINGA COM POTENCIALIDADE PARA PRODUÇÃO DE QUITINASE

José Renato Guimarães
Kaíque Souza Gonçalves Cordeiro Oliveira
Eudocia Carla Oliveira de Araújo
Maria Lúcia da Silva Cordeiro
Isabella da Rocha Silva
Ranoel José de Sousa Gonçalves

DOI 10.22533/at.ed.36419030428

CAPÍTULO 29 257

PROJETO CONCEITUAL E ANÁLISE ECONÔMICA PRELIMINAR DO PROCESSO DE PERVAPORAÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DO AROMA DO SUCO DE ABACAXI

Bárbara Carlos Bassane

Marianna Rangel Antunes

Cecília Vilani

Roberto Bentes de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.36419030429

CAPÍTULO 30 274

EFEITOS DO TAMANHO DOS GRÂNULOS, DO REVESTIMENTO E DO TIPO DE FERTILIZANTE NA LIBERAÇÃO DE AMÔNIA EM FERTILIZANTES NITROGENADOS

Pedro Queiroz Takahashi

Gabriel Costa de Paiva

Marcelo Andrade de Godoy

José Mauro de Almeida

Deusanilde de Jesus Silva

DOI 10.22533/at.ed.36419030430

SOBRE A ORGANIZADORA..... 279

OXIDAÇÃO DE DIFERENTES AÇÚCARES UTILIZANDO CATALISADOR DE PDPTBI/C

Fabiana dos Santos Lima

Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” - FEI, São Bernardo do Campo - SP, Brasil.

João Guilherme Rocha Poço

Centro Universitário da Fundação Educacional Inaciana “Padre Sabóia de Medeiros” - FEI, São Bernardo do Campo - SP, Brasil

RESUMO: Os açúcares têm sido muito utilizados como matéria-prima renovável para a síntese de produtos químicos de alto valor agregado. Dentre os produtos industriais que podem ser obtidos a partir de açúcares podem-se citar os ácidos glicônico, glicurônico e hialurônico que são obtidos a partir da glicose. Neste trabalho, a glicose foi submetida à oxidação catalítica com ar utilizando o catalisador Pd-Pt-Bi/C comercial. Foram variados o pH e a temperatura com o intuito de avaliar as melhores condições para a formação do ácido glicônico. Outros açúcares foram submetidos à oxidação catalítica com o intuito de avaliar o rendimento em ácidos. O consumo de hidróxido de sódio foi monitorado durante os ensaios e a conversão dos açúcares foi determinada por estequiometria. Observou-se que para a oxidação da glicose, o pH de reação ótimo se situa em torno de 9,5 e a temperatura ótima por volta de 55 °C, e ainda que o catalisador é efetivo na oxidação dos

açúcares arabinose, xilose, lactose e celobiose, o qual apresentou o melhor resultado, com uma conversão em torno de 73 %, porém, para a maltose, frutose e sacarose as conversões foram baixas nas condições estudadas.

PALAVRAS CHAVES: Oxidação catalítica. Ácido glicônico. Catalisador Pd-Pt-Bi/C.

ABSTRACT: Sugars have been widely used as a renewable feedstock for the synthesis of high value-added chemicals. Among the industrial products that can be obtained from sugars can be mentioned the acids gluconic, glucuronic and hyaluronic that are obtained from the glucose. In this work, the glucose was subjected to catalytic oxidation with air using the commercial Pd-Pt-Bi / C catalyst. The pH and temperature were varied in order to evaluate the best conditions for the formation of gluconic acid. Other sugars were submitted to catalytic oxidation in order to evaluate the acid yield. The consumption of sodium hydroxide was monitored during the tests and the conversion of the sugars was determined by stoichiometry. It was observed that for the oxidation of glucose the pH of the optimum reaction is around 9.5 and the optimum temperature is about 55 °C, and although the catalyst is effective in the oxidation of sugars arabinose, xylose, lactose and cellobiose, which presented the best result, with a conversion around 73 %, but for maltose,

fructose and sucrose the conversions were low in the studied conditions

KEYWORDS: Catalytic oxidation. Gluconic acid. Pd-Pt-Bi /C

1 | INTRODUÇÃO

Os sacarídeos têm sido amplamente utilizados como matéria-prima de produtos químicos, não só por serem provenientes de fontes renováveis e abundantes, mas também pelas inúmeras aplicações na síntese de importantes insumos químicos, alimentícios e farmacêuticos.

A sacarose e a glicose são os carboidratos mais importantes para a síntese de produtos orgânicos (Ferreira et al., 2009). Através da oxidação da glicose é possível obter os ácidos orgânicos glicônico e glicurônico. O ácido glicônico e o seu derivado gliconato de sódio são utilizados para prevenir a formação de precipitados indesejados na fabricação de bebidas e para realçar o sabor em alguns alimentos (Carvalho et al., 2005). O ácido glicurônico é considerado um produto químico muito valioso, utilizado na indústria química, alimentícia e farmacêutica. Outro produto obtido a partir da glicose é o ácido hialurônico, o qual é aplicado na formulação de cosméticos devido a sua propriedade antioxidante, na medicina encontra aplicações nos tratamentos de catarata e artrite, além de ser um precursor do ácido ascórbico ou vitamina C (Pan et al., 2014; Amaniampong et al., 2017).

No processo de oxidação catalítico, tradicionalmente são utilizados catalisadores heterogêneos para converter monossacarídeos e dissacarídeos em ácidos aldônicos (Chatterjee; Pong; Sen, 2015). Como exemplo pode-se citar a obtenção do ácido lactobiano a partir da lactose, que é um dissacarídeo, utilizando catalisadores Pd/BN (nitreto de boro), Pd/C ou Pd/Al₂O₃ (Mager et al., 2014).

A oxidação catalítica de carboidratos ocorre em pH entre 7 - 9, pois nessa faixa de pH, os ânions carboxilatos são facilmente adsorvidos na superfície do catalisador. Reações conduzidas em pH muito ácido faz com que o ácido carboxílico continue sendo fortemente adsorvido, promovendo mais reações de oxidação reduzindo a seletividade (Corma et al., 2007). Em contrapartida, nas reações conduzidas em pH muito elevado pode haver a degradação de açúcares como a lactose (Hendriks, 1991). Pham (2007) observou na oxidação da sacarose com H₂O₂ e catalisador tris(acetilacetato) de ferro a formação de ácido sacárico como produto primário, o qual, dependendo das condições reacionais pode ser ainda mais oxidado para outros ácidos, tais como ácido oxálico e ácido fórmico.

Diante das considerações anteriores, os açúcares são uma fonte promissora de produtos químicos de alto valor agregado, mas cuja conversão permanece um desafio. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta uma metodologia para a oxidação catalítica de açúcares, utilizando um catalisador de Pd-Pt-Bi/C e ar como agente oxidante, com o objetivo de verificar a efetividade do catalisador frente a diferentes açúcares.

2 | EXPERIMENTAL

2.1 Oxidação catalítica de diferentes açúcares em ácidos

2.1.1 Materiais e equipamentos

Seguindo a metodologia de Lima (2016), realizaram-se experimentos com soluções de 120 g/L dos açúcares: glicose, sacarose, xilose, maltose, lactose, arabinose, celobiose (Merck®) e frutose (Sigma-Aldrich®).

Para cada experimento, utilizou-se 1,2 g/L do catalisador comercial Pd (4 %) – Pt (1 %) - Bi (5 %)/C (Evonik®). As reações foram realizadas em um reator de vidro de parede dupla termostatizado de 500 mL, equipado com um agitador mecânico.

O pH da solução no reator foi medido continuamente por um pHmetro (in-situ) e mantido a um valor de pH constante, através da adição contínua de NaOH 2M por meio de uma bureta ligada ao reator durante a reação. A Figura 1 mostra um arranjo experimental utilizado nos ensaios.

A reação foi conduzida em pressão atmosférica ($0,921 \pm 0,015$ atm) com ar introduzido na solução sob fluxo constante através de um difusor, a vazão de gás foi medida por um rotâmetro. A temperatura foi mantida constante através de um banho termostático ligado ao reator.



- Notas:
- 1- Agitador;
 - 2- Reator Batelada de vidro;
 - 3- Bomba dosadora;
 - 4- Bureta de vidro de 50 mL;
 - 5- Banho termostático;
 - 6- Medidor de pH;
 - 7- Rotâmetro para controle de vazão de ar;

Figura 1 – Aparato do sistema reacional para ensaios de oxidação

Para a oxidação de cada açúcar, foi adicionado ao reator a sua respectiva solução, em seguida, ajustaram-se a temperatura em 55 °C e a taxa de agitação em

2030 ± 50 rpm. O pH foi mantido em 9,5 com a adição da solução de NaOH 2M que neutralizava os ácidos formados. O início do experimento ocorreu após a adição do catalisador e o término após 70 minutos de reação, quando o ar era desligado e o catalisador retirado da solução por filtração.

O rendimento (R) em ácidos foi estimado com base na alimentação de NaOH adicionado para manter o pH constante (Equação 1):

$$R = \frac{\text{número de mols de NaOH reagidos}}{\text{número de mols de açúcar inicial} + \text{número de sacarídeos componentes do açúcar}} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Oxidação catalítica da glicose em ácido glicônico

Adicionalmente para a glicose avaliaram-se outras condições de pH e temperatura com o intuito de verificarmos a seletividade e rendimento em ácido glicônico. Os experimentos foram conduzidos em pH de 8,5; 9,5 e 10,5 em dois níveis de temperatura (55 e 60 °C), seguindo a mesma metodologia do estudo da conversão dos diferentes açúcares, para comparação no tratamento dos dados.

2.2.1 Caracterização dos produtos

Como estratégia de caracterização dos produtos aplicou-se a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e para a determinação de glicose remanescente (não reagida) aplicou-se a espectrofotometria e um sistema enzimático, seguindo a metodologia (Bergmeyer, 1986; Lima, 2016).

Para as análises de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) utilizaram-se: Cromatógrafo Shimadzu® constituído por bombas LC-20AD, detector de Índice de Refração RID-10A, detector UV SPD-20A, forno para coluna CTO-20A, controlador CBM-20A e sistema de aquisição de dados. Para quantificar o ácido glicônico produzido utilizou-se um detector UV/VIS e o detector de índice de refração para quantificar o teor de frutose. A coluna utilizada foi a Aminex® HPX-87H de dimensões 300 mm x 7,8 mm e como fase móvel utilizou-se ácido sulfúrico 0,005 mol/L com modulo de eluição isocrático. As condições operacionais foram: a) fluxo de 0,6 mL/minuto; b) temperatura do forno (coluna) e dos detectores de 50 °C; c) volume de injeção de 20 µL; d) tempo de corrida de 20 - 25 minutos; e) comprimento de onda de 210 nm no detector de UV.

Para a determinação da glicose presente em cada amostra utilizou-se a técnica de espectrofotometria com um sistema enzimático, no qual, a glicose presente na amostra é oxidada a ácido glicônico e peróxido de hidrogênio com a reagente Glicose Liquiform Labtest®. Utilizou-se um espectrofotômetro Quimis® Modelo C798U, recomendado para análises quantitativas na região do ultravioleta. As leituras da absorvância foram realizadas no espectrofotômetro ajustado para 505 nm.

2.2.2 Cálculos

A formação de ácido glicônico/gliconato de sódio foi estimada com base no consumo de NaOH. A conversão estequiométrica (X_{AGe}) da glicose a ácido glicônico (Equação 4) foi inicialmente calculada supondo a completa conversão da glicose consumida em ácido glicônico (Equações 2 e 3).



$$X_{AGe} = \frac{\text{número de mols de NaOH reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (4)$$

A conversão real da glicose (X_{Gr}) a outros ácidos foi calculada através da concentração de glicose não reagida obtida por espectrofotometria (Equação 5) e a conversão real da glicose (XAG_r) em ácido glicônico, conforme a Equação 6.

$$X_{Gr} = \frac{\text{número de mols de glicose reagidos}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (5)$$

$$XAG_r = \frac{\text{número de mols de ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose inicial}} * 100 \quad (6)$$

O rendimento real (Y_{AG}) de ácido glicônico foi calculado através da concentração de ácido glicônico obtida por cromatografia (HPLC), conforme apresentado na Equação 7. O rendimento (Y_{AG}) é uma grandeza que permite avaliar a seletividade da formação de ácido glicônico.

$$Y_{AG} = \frac{\text{número de mols de Ácido glicônico formado}}{\text{número de mols de glicose reagida}} * 100 \quad (7)$$

O cálculo da seletividade em ácido glicônico em relação aos ácidos ($S_{AG/H}$), formados na conversão de glicose foi avaliado pela Equação 8.

$$S_{AG/H} = \frac{X_{AGr}}{X_{AGe}} * 100 \quad (8)$$

Neste estudo avaliou-se a incerteza originada a partir de cada operação do experimento e depois as mesmas foram combinadas conforme as operações aritméticas envolvidas, seguindo a metodologia recomendada pela literatura (Skoog, 2003, Harris, 2010).

A Figura 2 apresenta resumidamente as incertezas de cada etapa dos experimentos.

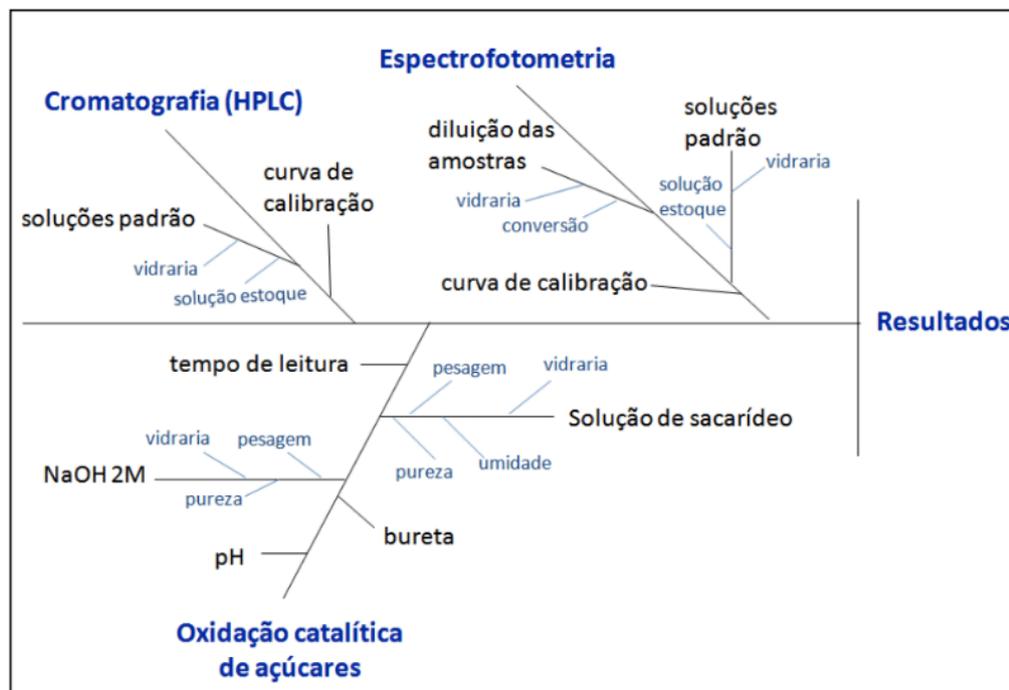


Figura 2. Diagrama de causa e efeito para as estimativas das incertezas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Oxidação catalítica de diferentes açúcares em ácidos

Nas condições estudadas, o catalisador Pd-Pt-Bi/C demonstrou atividade que varia conforme o tipo de açúcar (Figura 3). Dentre os dissacarídeos composto por duas hexoses, a ordem de rendimentos em ácidos decresce na ordem celobiose, lactose, maltose e sacarose. Mager et al. (2014) mostra que a celobiose, primeiro se hidrolisa à duas moléculas de glicose que por sua vez são oxidadas a ácido glicônico. A maltose composta também por duas glicoses mostrou rendimento mais baixo. A lactose, composta por glicose e galactose mostrou rendimento intermediário entre celobiose e maltose. A sacarose que é composta por frutose e glicose apresentou rendimento quase nulo. Entre os monossacarídeos, a xilose e arabinose (pentoses), e a glicose (hexose) apresentaram rendimentos em ácidos intermediários, em torno de 59%, enquanto que a frutose (pentose) mostrou um rendimento em ácidos bastante inferior.

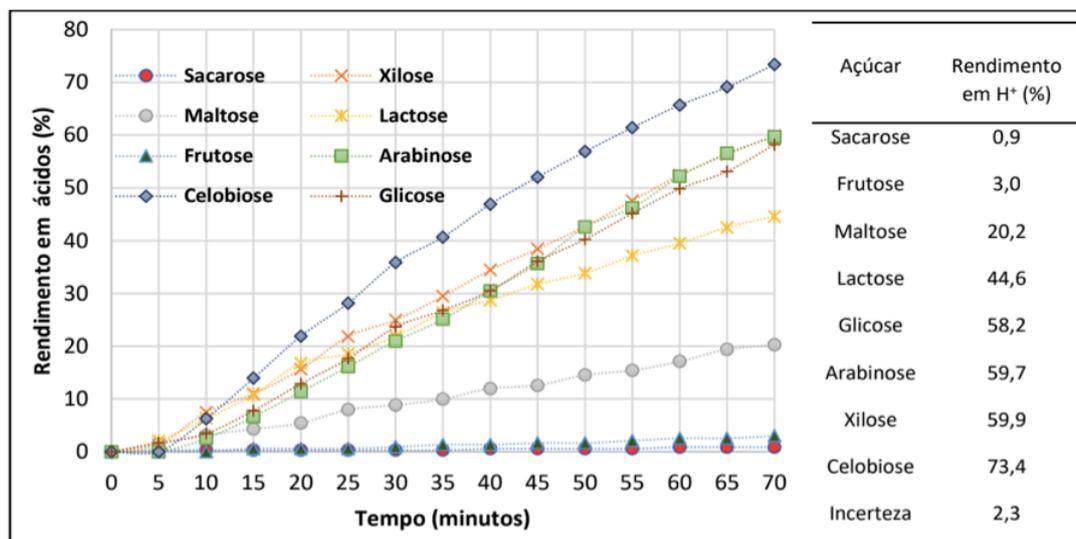


Figura 3 – Rendimento em ácidos ao longo do tempo para cada tipo de açúcar.

Conforme Zhang (2016) catalisadores de paládio são mais seletivos para açúcares com seis carbonos (hexoses) como a glicose, porém são menos seletivos na oxidação de açúcares com cinco carbonos (pentoses) como a arabinose, com exceção da xilose. Em contrapartida, os catalisadores de platina exibem o comportamento inverso. Neste trabalho, no qual o catalisador possui ambos elementos (Pd e Pt) observou-se rendimentos semelhantes para os monossacarídeos citados. Segundo esse autor, a oxidação dos açúcares depende da acessibilidade do agente oxidante ao grupo carbonila explicando desse modo o comportamento da frutose e a sacarose. O rendimento em ácidos observado para a frutose poderia ser fruto da isomerização de frutose em glicose que é observada e posterior oxidação dessa (Lima, 2016).

3.2 Oxidação catalítica da glicose em ácido glicônico

Com base nos resultados das reações realizadas com soluções de glicose pura, ficou evidente que as condições ótimas para a oxidação catalítica foram em pH 9,5 e 55 °C (Tabela 1), por apresentar a maior concentração de ácido glicônico, rendimento e seletividade.

Concentração inicial (g.L ⁻¹)	Condições		Concentração final (g.L ⁻¹)			X _{Gr} (%)	Y _{AG} (%)	S _{AG/H} (%)
	pH	T (°C)	AG	Glic	Frut			
120	8,5	55	32,30	21,02	-	76,65	38,65	39,54
120	8,5	60	47,75	20,50	-	77,29	56,52	58,83
120	9,5	55	66,58	21,08	-	76,79	78,86	83,98
120	9,5	60	63,84	14,79	-	83,57	70,06	78,13
120	10,5	55	57,37	11,12	30,69	87,83	59,04	75,31

120	10,5	60	47,11	10,68	27,47	88,16	43,15	57,65
-----	------	----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabela 1. Resultados da oxidação catalítica

Nota: Glic (glicose), Frut (Frutose), AG (ácido glicônico), T (temperatura); X_{GR} (conversão da glicose), Y_{AG} (Rendimento da glicose em ácido glicônico), $S_{GA/H+}$ (seletividade em ácido glicônico em relação a outros ácidos); $C_{Pd-Bi-Pt/C}$ 1,2 g/L; Tempo de reação 70 minutos. Incertezas máximas absolutas: concentração de ácido glicônico 1,56 g/L, glicose 1,11 g/L e frutose 3,23 g/L; X_{GR} 2,31 %, Y_{AG} 3,64 %, $S_{AG/H}$ 2,92 %.

Os dados obtidos nas reações com glicose apontaram a formação de frutose, detectada por HPLC nos produtos das reações conduzidas somente em pH de 10,5. Outros autores também destacaram a mesma ocorrência em seus estudos de oxidação catalítica da glicose, apesar de terem utilizados diferentes catalisadores, concordam que reações conduzidas em pH acima de 9,5 favorece a formação de subprodutos (Hermans e Devillers, 2002; Önal, 2004; Fukuda, Ohnaka e Saito, 1989).

Conforme visto anteriormente, um dos subprodutos da reação com glicose pura é a frutose (Fukuda, Ohnaka e Saito, 1989). Essa hipótese é corroborada tendo por base um mecanismo apontado em literatura recente (Trinh, Chethana, Mushrif, 2015), que mostra a possibilidade da isomerização em superfícies Pd e Pt que são os principais componentes do catalisador utilizado neste estudo.

3.2.1 Modelo matemático do processo e análise preliminar da cinética da reação de oxidação.

A alta seletividade permitiu realizar uma estimativa da ordem da reação. O modelo matemático do processo de oxidação de açúcar parte do princípio que o processo macroscópico é governado por duas reações, a oxidação da glicose e a neutralização do ácido glicônico formado, conforme Equações 9 e 10:



A primeira reação é lenta comparada com a segunda, o que seria o mesmo que considerar que a velocidade de consumo de NaOH é diretamente proporcional à velocidade de oxidação de glicose, visto que a adição de NaOH visa manter o pH do meio reacional constante. Dessa forma a reação global pode ser escrita conforme a Equação 11:



Considerando que a concentração de oxigênio na fase líquida do reator é constante e sendo a adição da solução de NaOH (2 M) realizada via bureta ao reator, o melhor modelo para o desenvolvimento do balanço molar do processo é o de batelada alimentada, conforme Equações 12, 13 e 14 (Fogler, 2012).

Balanço da glicose:

$$\frac{dN_G}{dt} = \frac{d(C_G \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_G}{dt} + C_G \frac{dV}{dt} = r_G \cdot V \quad (12)$$

Sendo:

$$\frac{dV}{dt} = v_i \therefore V = V_0 + v_i \cdot t \quad (13)$$

Então:

$$\frac{dC_G}{dt} = \frac{-C_G \cdot v_i + r_G \cdot V}{V} = r_G - \frac{C_G \cdot v_i}{V} \quad (14)$$

Com N = número de mols;

C = concentração molar;

V = volume do reator no instante t;

V₀ = volume inicial do reator;

v = vazão de alimentação da solução de NaOH;

r_G = taxa ou velocidade de consumo de glicose.

O subíndice “0” significa condição inicial dentro do reator e “i” significa alimentação, conforme Equações 15, 16 e 17.

Balanço de NaOH:

$$\begin{aligned} \frac{dN_{NaOH}}{dt} &= \frac{d(C_{NaOH} \cdot V)}{dt} = V \frac{dC_{NaOH}}{dt} + C_{NaOH} \frac{dV}{dt} \\ &= r_{NaOH} \cdot V + C_{NaOH_i} \cdot v_i \end{aligned} \quad (15)$$

Assim:

$$\frac{dC_{NaOH}}{dt} = r_{NaOH} + \frac{(C_{NaOH_i} - C_{NaOH}) \cdot v_i}{V} \quad (16)$$

Sendo:

$$r_G = k \cdot C_G^Y \cdot C_{O_2}^0 \quad (17)$$

Como a concentração de oxigênio pode ser considerada constante, pode-se escrever para uma dada massa de catalisador (m_{cat}) a Equação 18.

$$k^* = k \cdot C_{O_2}^0 \cdot m_{cat} \quad (18)$$

Sendo a velocidade de consumo de glicose conforme a Equação 19:

$$r_G = k^* \cdot C_G^Y \quad (19)$$

Por outro lado, a conversão (X_G) é apresentada conforme Equação 20:

$$X_G = \frac{N_{G0} - N_G}{N_{G0}} = \frac{C_{G0} \cdot V_0 - C_G \cdot V}{C_{G0} \cdot V_0} \quad (20)$$

$$\frac{dN_G}{dt} = r_G \cdot V = -N_{G0} \cdot \frac{dX}{dt} \quad (21)$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{r_G \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_G^Y \cdot V}{N_{G0}} = \frac{k^* \cdot C_{G0}^Y \cdot (1-X)^Y \cdot V}{N_{G0}} \quad (22)$$

As Equações 13, 19 e 22 foram introduzidas em planilha eletrônica para calcular o valor de k e a ordem de reação Y utilizando-se os dados experimentais obtidos de uma reação conduzida em pH 9,5 e 55 °C de uma solução de glicose e frutose equimolar (120 g/L de cada), que foi selecionada para este cálculo devido à alta seletividade obtida, evitando-se assim o efeito das reações paralelas (Lima, 2016).

A diferença F_{obj} (Equação 23) entre a conversão experimental (X_E) e a conversão calculada (X_C) pelo modelo apresentados nas Equações 12 a 22, foi minimizada usando o Solver[®] contido na planilha Excel[®]:

$$F_{obj} = (X_E - X_C)^2 \quad (23)$$

A Figura 4 apresenta o gráfico de paridade entre os valores da conversão experimental e os da conversão calculada pelo modelo mostrando a boa qualidade obtida do ajuste.

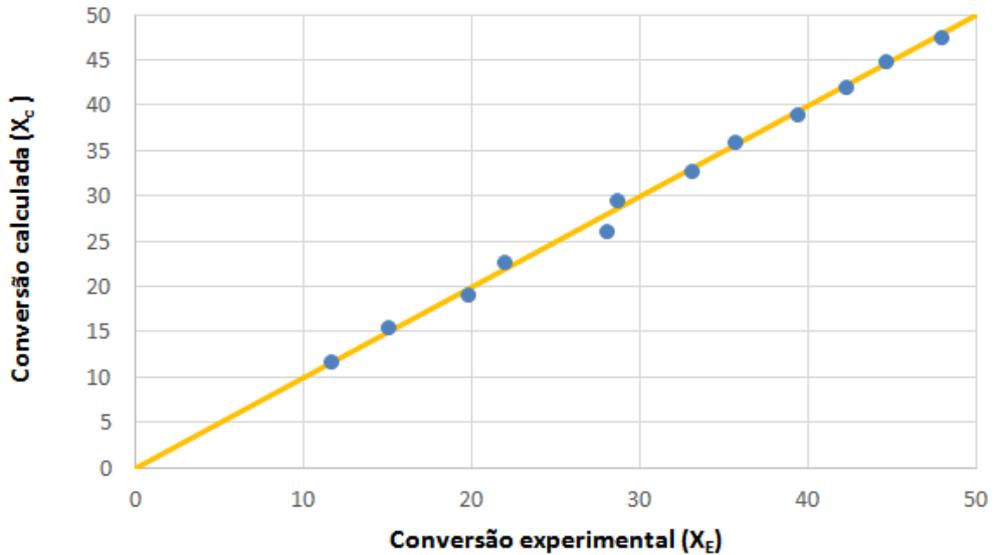


Figura 4. Gráfico de paridade entre X_E x X_C

O valor da ordem observada para a glicose foi de $Y = 0,7368$ e o valor da constante de velocidade composta $k^* = k \cdot CO_2 \cdot C_{cat} = 0,0073565$. O valor fracionário indica que o mecanismo da reação é mais complexo que a lei de velocidade elementar sugerida pela Equação 17.

Na literatura (Beltrame et al., 2006) propuseram que o melhor mecanismo para a reação de oxidação de glicose usando ouro coloidal como catalisador seria do tipo Eley-Rideal, na qual a glicose adsorvida seria oxidada por oxigênio que não estaria adsorvido no catalisador (Equação 24). Observaram que a ordem de reação para o oxigênio é unitária. Para esses autores o mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) não ajustou bem os dados como relatado para o catalisador de Pt/C.

Para a reação entre glicose e oxigênio adsorvidos no catalisador (Equação 23), o modelo de LHHW é o que seria adequado para o mecanismo proposto (Önal, Yücel et al., 2004). Além desses dois modelos cinéticos, o modelo do tipo Mars van Krevelen (MVK) também poderia ser utilizado para explicar o mecanismo proposto (Besson e Pierre, 2003), apresentado na Equação 26.

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot K_{O_2} \cdot C_{O_2}}{(1 + K_G \cdot C_G + K_{O_2} \cdot C_{O_2})^2} \quad (24)$$

$$r = \frac{k \cdot C_{cat} \cdot K_G \cdot C_G \cdot C_{O_2}}{1 + K_G \cdot C_G} \quad (25)$$

$$r = \frac{v_G \cdot k_{O_2} \cdot k_G \cdot C_{O_2} \cdot C_G}{k_{O_2} \cdot C_{O_2} + v_G \cdot k_G \cdot C_G} \quad (26)$$

Para determinar o melhor mecanismo recomenda-se realizar um planejamento

experimental apropriado para esse fim.

4 | CONCLUSÕES

Catalisadores contendo paládio, platina e bismuto suportados em carbono são tradicionalmente referenciados na literatura como catalisadores para oxidação da glicose para a obtenção de ácidos, como por exemplo, o ácido glicônico, com altas taxas de conversão. Neste trabalho, a partir da glicose foram obtidos rendimentos da ordem de 79 % a ácido glicônico nas condições (pH 9,5; 55 °C), considerada a condição ótima.

Além disso, pode-se verificar que o catalisador Pd-Pt-Bi/C, usualmente empregado na oxidação de glicose a ácido glicônico, é capaz de realizar a oxidação de vários outros açúcares (mono e dissacarídeos). Considerando rendimento em ácidos formados por unidade de sacarídeo componente do açúcar testado, a ordem de atividade mostrada por esse catalisador para os açúcares testados é: celobiose > xilose, arabinose, glicose > lactose > maltose > frutose > sacarose. Outras análises são necessárias para identificar os produtos formados e as melhores condições de reação para cada açúcar.

REFERÊNCIAS

- AMANIAMPONG, P. N., KARAM, A., TRINH, Q. T., XU, K., HIRAO, H., JÉRÔME, F., CHATEL, G. **Selective and Catalyst-free Oxidation of d-Glucose to D-Glucuronic acid induced by High-Frequency Ultrasound**. Scientific Reports, v. 7, p. 40650, 2017.
- BELTRAME, Paolo et al. **Aerobic oxidation of glucose: II. Catalysis by colloidal gold**. Applied Catalysis A: General, v. 297, n. 1, p. 1-7, 2006.
- BERGMEYER HU. **Methods of Enzymatic Analysis**, Vol VI (VCH, Deerfield Beach, 1986) p.178
- BESSON, M.; GALLEZOT, P. **Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions**. Catalysis Today, [S.l.], v.81, p. 547–559, 2003.
- CARVALHO, W., SILVA, D. D. V., CANILHA, L., MANCILHA, I. M. **Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa parte I: ácidos orgânicos**. Rev. Analytica, [S.l.], v. 18, p. 70-76, 2005.
- CHATTERJEE, C.; PONG, F.; SEN, A.. **Chemical conversion pathways for carbohydrates**. Green Chem., v. 17, n. 1, p. 40-71, 2015.
- CORMA, A.; IBORRA, S.; VELTY, A. **Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals**. Chem. Rev., v. 107, n. 6, p. 2411-2502, 2007.
- FERREIRA, V. F.; ROCHA, D. R.; SILVA, F. C. **Potentiality and opportunity in the chemistry of sucrose and other sugars**. Quim. Nova, [S.l.], v. 32, n. 3, p. 623-638, 2009.
- FOGLER, H. S. **“Elements of chemical reaction engineering.”** (2012).
- FUKUDA, S.; OHNAKA, S.; SAITO, H. **Process for producing gluconic acid**. United States patent

US 4.843.173, 27 jun. 1989

HARRIS DC. **Quantitative Chemical Analysis**. 10 (W. H. Freeman and Company, New York, 2010).

HENDRIKS, H. E. J. **Selective catalytic oxidations of lactose and related carbohydrates**. 1991. Tese de Doutorado. Doctoral thesis, Technische Univ. Eindhoven, Netherlands.

HERMANS, Sophie; DEVILLERS, Michel. **On the role of ruthenium associated with Pd and/or Bi in carbon-supported catalysts for the partial oxidation of glucose**. Applied Catalysis A: General, v. 235, n. 1-2, p. 253-264, 2002.

LIMA, F. S. **Oxidação Catalítica de Açúcares**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química. S.B. do Campo, 2016.

MAGER, N., MEYER, N., LÉONARD, A. F., JOB, N., DEVILLERS, M., HERMANS, S. **Functionalization of carbon xerogels for the preparation of palladium supported catalysts applied in sugar transformations**. Applied Catalysis B: Environmental, v. 148, p. 424-435, 2014.

ÖNAL, Yücel et al. **Structure sensitivity and kinetics of D-glucose oxidation to D-gluconic acid over carbon-supported gold catalysts**. Journal of Catalysis, v. 223, n. 1, p. 122-133, 2004.

PAN, N. C., VIGNOLI, J. A., BALDO, C., CELLIGOI, M. A. P. C. **Ácido hialurônico: características, produção microbiana e aplicações industriais**. BBR-Biochemistry and Biotechnology Reports, v. 2, n. 4, p. 42-58, 2014.

PHAM, T. H., DINH, T. H. H., DÀO, V. T., EICHINGER, K. **Liquid phase oxidation of sucrose with H₂O₂ and iron tris (acetylacetonate) as catalyst**. J. Chem., Vol. 45 (1), P. 92 - 96, 2007.

SKOOG DA et al. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. (Cengage Learning 8th, Belmont, 2003).

TRINH, Q.T.; CHETHANA, B. K.; MUSHRIF, S. H. **Adsorption and Reactivity of Cellulosic Aldoses on Transition Metals**. The Journal of Physical Chemistry C, [S.l.], v. 119, n. 30, p. 17137-17145, 2015.

ZHANG, X.; WILSON, K.; LEE, A. F. **Heterogeneously catalyzed hydrothermal processing of C5–C6 sugars**. Chem. Rev., v. 116, n. 19, p. 12328-12368, 2016.

SOBRE A ORGANIZADORA

CARMEN LÚCIA VOIGT Doutora em Química na área de Química Analítica e Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Especialista em Química para a Educação Básica pela Universidade Estadual de Londrina. Graduada em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Experiência há mais de 10 anos na área de Educação com ênfase em avaliação de matérias-primas, técnicas analíticas, ensino de ciências e química e gestão ambiental. Das diferentes atividades desenvolvidas destaca-se uma atuação por resultado, como: supervisora de laboratórios na indústria de alimentos; professora de ensino médio; professora de ensino superior atuando em várias graduações; professora de pós-graduação *lato sensu*; palestrante; pesquisadora; avaliadora de artigos e projetos; revisora de revistas científicas; membro de bancas examinadoras de trabalhos de conclusão de cursos de graduação. Autora de artigos científicos. Atuou em laboratório multiusuário com utilização de técnicas avançadas de caracterização e identificação de amostras para pesquisa e pós-graduação em instituição estadual.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-236-4

